

10/583236

DOCKET NO.: 283548US0XPCT

IAP20 REQUESTED TO 19 JAN 2006

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Thorsten BUDDENBERG, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/05803

INTERNATIONAL FILING DATE: May 28, 2004

FOR: METHOD FOR TREATING AQUEOUS SLUDGE, MATERIAL SO PRODUCED AND
THE USE THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

COUNTRY
Germany

APPLICATION NO
103 33 478.5

DAY/MONTH/YEAR
22 July 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/05803.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 33 478.5

Anmeldetag: 22. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Stockhausen GmbH, 47805 Krefeld/DE;
Detlef Hegemann GmbH & Co KG,
28195 Bremen/DE.

Erstanmelder: Stockhausen GmbH & Co KG,
47805 Krefeld/DE; Detlef Hegemann GmbH & Co
KG, 28195 Bremen/DE.

Bezeichnung: Verfahren zur Behandlung von wässrigem Schlamm,
danach hergestelltes Material und dessen Verwen-
dung

IPC: C 02 F 11/12

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agur...

Verfahren zur Behandlung von wässrigem Schlamm, danach hergestelltes Material und dessen Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur beschleunigten Entwässerung
5 von Schlämmen in Spülfeldern, insbesondere von Schlämmen aus Flüssen und
Häfen durch den Einsatz von polymeren Flockungsmitteln und der Verwendung
von nach diesem Verfahren gewonnenen Materials.

Mit der Strömung von Flüssen werden ständig anorganische und organische
10 Sedimente flussabwärts transportiert. Diese Sedimente lagern sich in den Flüssen
und Häfen ab. In der GB 1,116,290 wird vorgeschlagen, in tiefere Schichten dieser
Sedimente Polymerlösungen einzuspülen und dadurch Flockungsvorgänge
einzuleiten, die insgesamt zu einer Lockerung der Ablagerungen und zu deren
natürlichem Abtransport durch Wasserströmungen führen. Als Polymere werden
15 unter anderem Polyacrylsäure und Polyacrylamid genannt. Copolymere enthalten
mindestens 50 Mol% Acrylsäure oder Methacrylsäure. Weiterhin werden auch
kationische Polymere als geeignet beschrieben.

Heutzutage ist es jedoch üblich, diese Sedimente aus dem Wasser durch
20 Ausbaggerungen zu entfernen. Die Sedimente enthalten häufig
umweltgefährdende Bestandteile in Form von z.B. komplexgebundenen
Schwermetallionen oder organischen Schadstoffen, die eine, früher häufig
angewandte Verklappung in tieferen Bereichen der Gewässer nicht mehr zulässt
und eine umweltverträgliche Endlagerung an Land erforderlich macht.

25

Um eine ordnungsgemäße Endlagerung zu ermöglichen, müssen die Sedimente,
die je nach Herkunft bis zu 20 Gew.% organische Anteile enthalten können,
entsprechend aufbereitet werden. Nach den derzeit in der Praxis durchgeführten
Verfahren werden die ausgebagerten Sedimentschlämme in Schuten zu den für
30 die Schlammbehandlung vorgesehenen Einrichtungen transportiert und mit
Geschwindigkeiten von 1000 bis 6000 m³/h durch Rohrleitungen in entsprechende
Entwässerungsfelder gespült. Die Entwässerung der Schlämme erfolgt im Zuge
der Sedimentation durch Versickerung in Drainagen, durch Ablassen des sich bei
der Sedimentation bildenden Überstandswassers und durch natürliche Trocknung.

Nach Erreichen einer halbfesten Konsistenz wird die Trocknung des Schlammes durch mehrfache mechanische Umlagerung fortgesetzt (DE 197 26 899 A1, Heinrich Girdes GmbH, 1998).

- 5 Der zusätzliche Feuchtigkeitseintrag aufgrund von Witterungseinflüssen führt zu einer erneuten Durchfeuchtung der Schlämme und damit zu einer Verzögerung des Trocknungsvorganges. Je nach Standort kann bis zu über 8 Monate im Jahr der Regeneintrag die Verdunstungstrocknung aufheben. Der gesamte Vorgang der Schlammzubereitung benötigt bis zu einem Jahr und kann sich durch höhere
- 10 Anteile feinteiliger Schlammfraktionen von 0,06 mm und kleiner deutlich auf bis zu 18 Monate verlängern, deren Ablagerungen für Wasser nahezu undurchlässige Sedimentschichten bilden und eine Versickerung über Drainageeinrichtungen blockieren. (siehe auch Prof. Fritz Gehbauer, Institut für Maschinenwesen im Baubetrieb, Universität Fridericiana, imb Veröffentlichung, Reihe V/Heft 20,
- 15 Nassbaggertechnik, Kap. 3.2. Definitionen, Seite 29) Aufgrund der niedrigeren Dichte feinteiliger Schlämme weisen die Entwässerungsbecken bei gleicher Füllung weniger Trockensubstanz auf, d.h. der Schlammumsatz ist gegenüber grobteiligen Schlämmen reduziert. Zur Erzielung einer ausreichenden Flügelscherfestigkeit, die für die Weiterverarbeitung getrockneter Schlämme erforderlich
- 20 ist, muss der feinteilige Schlamm auf einen Wassergehalt von 60 Gew.% getrocknet werden, während grobteiliger Schlamm bereits bei 65 bis 70 Gew.% die Festigkeitsanforderungen erfüllt.

- In der US 3,312,070 (Dailchi Kogyo Seiyaku Kabushiki Kaisha, 1967) wird die
- 25 Verwendung von koagulierend wirkenden oberflächenaktiven Hilfsmitteln bei der Gewinnung von Schlämmen vorgeschlagen, die ohne diese Hilfsmittel zur Separierung von Fein- und Grobanteilen neigen. Als Folge davon ergeben sich unterschiedliche Materialeigenschaften der wiedergewonnenen Schlämme. Beispielhaft werden in der Patentschrift u.a. Reaktionsprodukte aus Acrylamid und
- 30 Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Mischungen aus Polyacrylamid mit Anilin-Harnstoff-Formaldehydharzen und sulfomethyliertes Polyacrylamid verwendet. Die Hilfsmittel werden in die Zuführungsleitung der Schlämme zu den Absetzbecken dosiert.

In der EP 346 159 A1 (Aoki Corp., 1989) wird ausgeführt, dass das Verfahren der konventionellen Schlammmentwässerung, bei der die negativ geladenen Schlammteilchen mit kationischen Salzen oder kationischen Polymeren behandelt werden, unvorteilhaft bezüglich Flockungseffektivität und Kosten ist. Alternativ wird die aufeinanderfolgende Zugabe von einem anionischen und einem kationischen polymeren Koagulationsmittel und gegebenenfalls eines weiteren anionischen Flockungsmittels zur Schlammmentwässerung vorgeschlagen. Aufgrund der praktischen Gegebenheiten, wonach die Flockungsmittel dem schnellen Strom wässrigen Schlammes vor dem Eintritt in das Schlammabsetzbecken zugemischt werden, ist die erfolgreiche aufeinander abgestimmte Dosierung zweier bzw. dreier verschiedener Flockungsmittel und deren Wechselwirkung zur Ausbildung sedimentierender Schlammflocken nicht gewährleistet.

Der EP 0 500 199 B1 (Detlef Hegemann GmbH&Co., 1996) ist ein Verfahren zur Aufbereitung der kontaminierten Gewässersedimente zu einem dauerhaft umweltverträglichen Baumaterial zu entnehmen, bei dem die Sedimente nach Trocknung auf einen Wassergehalt von ca. 120 bis 140% mit Tonmaterialien und Zement/Kalkhydrat zu einem umweltverträglichen Baumaterial geformt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Entwässerung von Schlämmen aus Flüssen und Häfen und Watt bzw. Meeresboden zur Verfügung zu stellen, das eine schnelle und kostengünstige Entwässerung erlaubt und möglichst einfach in den vorhandenen Anlagen der Feldentwässerung durchzuführen ist. In Anbetracht der hohen Fördergeschwindigkeiten der Schlämme und der dabei auftretenden hohen Scherbeanspruchungen soll das bereitzustellende Verfahren zu einer schnellen Flockung und zu einer stabilen Flocke führen. Insbesondere soll das Verfahren auch bei den Schlämmen vorteilhaft angewendet werden können, die aufgrund ihrer Feinanteile besonders schwierig zu entwässern sind.

30

Bei der Durchführung des Verfahrens ist in Bezug auf die Weiterverwendung der getrockneten Schlämme auch auf die Vermeidung umweltschädigender Produkte zu achten.

Ferner ist es eine Aufgabe des bereitzustellenden Verfahrens, die Zeit für die natürliche Trocknung des nach Abtrennung des Überstandswassers und des Drainage-Wassers teilentwässerten Schlammes zu minimieren. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, die in den wässrigen Schlämmen vorhandenen Schadstoffe so fest an die entwässerten Schlämme zu binden, dass eine nachträgliche Zugabe von Schadstoffe bindenden Substanzen reduziert oder vermieden werden kann und die getrockneten Schlämme direkt weiterverarbeitet oder deponiert werden können.

- 10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Entwässerung von Schlamm, bei welchem der Schlamm
 - durch Zugabe von Wasser auf eine pumpfähige Konzentration eingestellt wird
 - durch eine Rohrleitung in ein Entwässerungsfeld gespült wird
 - während der Förderung mit einer wässrigen Lösung eines polymeren Flockungsmittels versetzt wird
- 15
 - im Entwässerungsfeld sedimentiert und von Überstands- und oder Drainage-Wasser teilweise befreit und anschließend einer natürlichen Verdunstungstrocknung unterzogen wird
 - und das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Flockung mit einem
- 20 wasserlöslichen, anionischen polymeren Flockungsmittel durchgeführt wird.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden anionischen Polymerisate weisen ein Molekulargewichtsmittel M_w von größer $1,0 \times 10^7$, vorzugsweise größer $1,2 \times 10^7$ und besonders bevorzugt größer $1,5 \times 10^7$ auf.

25

Die erfindungsgemäß zu verwendenden anionischen Polymerisate sind aus wasserlöslichen, nichtionischen und anionischen Monomerbestandteilen gebildet. Beispiele für einzusetzende nichtionische Monomere sind Acryl- und Methacrylamid, die Hydroxyalkylester der Acryl- und Methacrylsäure, vorzugsweise 2-Hydroxyethyl- und 2-Hydroxypropylester, Acrylnitril, Vinylpyrrolidon und N-Vinylacetamid und deren Mischungen. Bevorzugt wird Acrylamid verwendet.

30

Beispiele für einzusetzende anionische Monomere sind ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure,

Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidoalkansulfonsäuren, Vinylphosphonsäure und/oder deren Salze mit Alkalien, Ammoniak, (Alkyl)Aminen- oder Alkanolaminen und Gemische dieser Monomeren. Bevorzugt wird Acrylsäure und deren Alkalisalz verwendet.

5

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere können zur Modifizierung der Polymereigenschaften bis zu 10 Gew.% weitere, nicht oder gering wasserlösliche Monomere enthalten, sofern diese die Wasserlöslichkeit des Polymerisates nicht beeinträchtigen. Beispiele für solche Monomere sind Vinylacetat und Alkylacrylate,

10 wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat.

Der Anteil anionischer Monomerbestandteile in den erfindungsgemäß zu verwendenden anionischen Polymerisaten beträgt 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.%.

15

Bezüglich der etwas gröberen Schlämme hat es sich herausgestellt, dass in manchen Fällen ein anionisches Polyacrylamid mit einem anionischen Anteil von 30 bis 40 Gew. eine besonders gute Flockungswirkung zeigt.

20 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ein Gemisch aus zwei verschiedenen anionischen Flockungsmitteln eingesetzt, wobei die Unterschiede sowohl in der chemischen Struktur der anionischen Monomerkomponenten als auch in den Gewichtsanteilen der anionischen Monomerkomponenten liegen können. Bevorzugt ist die Verwendung eines
25 Gemisches aus Polymeren mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an anionischen Monomerbestandteilen.

Alternativ zu den aus nichtionischen und anionischen Monomeren synthetisierten Polymerisaten können auch solche Polymere verwendet werden, die ursprünglich
30 aus nichtionischen Monomerbestandteilen gebildet wurden und in denen anionische Gruppen durch teilweise Hydrolyse, von etwa ester- und/oder amidartigen nichtionischen Bestandteilen erzeugt wurden. Beispielsweise sei hierzu ein durch Hydrolyse von Polyacrylamidhomopolymer erzeugtes anionisches Polyacrylamid genannt.

Die anionischen Polyacrylamide können nach verschiedenen Polymerisationsverfahren hergestellt sein, beispielsweise nach dem Gelpolymerisationsverfahren, bei dem die wässrige Monomerenlösung nach
 5 Initiierung adiabatisch zu einem Gel polymerisiert, dieses anschließend zerkleinert, getrocknet und zu Polymerpulver gemahlen wird. Zur Verbesserung des Löseverhaltens werden die Polymerpulver oftmals an der Oberfläche beschichtet, etwa mit feinteiligen Aerosilen oder aber auch mit Wasserglas. Ferner können die Polymere auch in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion vorliegen, die vor der
 10 Anwendung in ein Öl-in-Wasser-Dispersion invertiert wird. Bevorzugt wird eine wässrige Lösung von Pulverpolymeren eingesetzt.

Die wässrige Polymerlösung wird durch Auflösen bzw. Verdünnen von pulverigen Polymerisaten oder emulsionsförmigen Polymerisaten hergestellt und als
 15 verdünnte Lösung eingebracht. Die Konzentration der Polymerlösung liegt üblicherweise unter 2 Gew.%, vorzugsweise unter 1% und besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.%.
 20

Der beispielsweise aus Flüssen und Häfen, dem Meeresboden oder dem Watt
 20 ausgebaggerte Schlamm wird mit Wasser auf eine pumpfähige Konzentration gebracht, vorzugsweise auf eine Dichte von $1,04 \text{ t/m}^3$ bis $1,15 \text{ t/m}^3$ und durch Rohrleitungen zu den Schlammmentwässerungsfeldern gefördert. In den Rohrleitungen befindet sich eine Messeinrichtung, die die aktuelle Schlammkonzentration ermittelt. Mit dem Messsignal wird die erforderliche
 25 Flockungsmittelmenge berechnet und die Dosierung des Flockungsmittels ausgelöst.

Die anionischen Polymerisate werden den wässrigen Schlämmen als wässrige Lösung zugesetzt, wobei der Zusatz in die Zuleitung des wässrigen Schlammes
 30 zum Entwässerungsbecken erfolgt. Die Durchmischung der Polymerlösung mit dem Schlamm erfolgt durch die Turbulenzen in der strömenden Aufschlammung und kann gegebenenfalls durch Mischelemente, vorzugsweise statische Mischelemente, gefördert werden. Der Zugabepunkt der Polymerlösung in die

Schlammzuleitung kann so gewählt werden, dass der Flockungsprozess beim Eintritt in das Entwässerungsbecken bereits eingesetzt hat oder erst beginnt.

Überraschenderweise hat es sich herausgestellt, dass die nach dem
5 erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Flocken sehr stabil sind und dadurch eine Zerstörung von bereits gebildeten Flocken durch Reibungseffekte während der Schlammförderung vermieden wird. Aufgrund der hohen Stabilität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Flocken kann der Zugabepunkt der Flockungsmittellösung in den Schlammstrom auch weit vor der Einmündung in das
10 Absetzbecken erfolgen. Aufgrund der rasch einsetzenden Schlammflockung ist es auch möglich, das Flockungsmittel erst bei der Einmündung in das Absetzbecken zuzudosieren. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Dosierung des Flockungsmittels auf einer kurzen Mischstrecke vor der Einmündung, insbesondere unterhalb von 20m.

15 Die für das erfindungsgemäße Verfahren erforderliche Menge an anionischem Polymerisat hängt von der Konzentration und der Zusammensetzung der Schlämme ab und kann durch einfache Vorversuche ermittelt werden. Bezogen auf den im Schlamm enthaltenden Feststoffanteil werden üblicherweise 0,02 bis 2
20 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.% und besonders bevorzugt 0,09 bis 0,5 Gew.% polymeres Flockungsmittel zugesetzt.

Die Lösung der Aufgabe durch das erfinderische Verfahren ist insofern
überraschend, als es die Flockung und Sedimentation der negativ geladenen
25 Schlammteilchen durch die alleinige Verwendung anionischer Flockungsmittel ohne Zusatz weiterer Flockungshilfsmittel erlaubt. Insbesondere lassen sich auch Schlämme mit Feinanteilen vorteilhaft verarbeiten, da die sich ausbildende Flockenstruktur eine Blockierung der Drainage-Entwässerung nicht mehr behindert.

30 Die durch das erfinderische Verfahren erzielten Zeitvorteile sind beträchtlich. Ausgehend von einer Rohdichte des für die Behandlung vorgesehenen Schlammes von ca. 1,04 t/m³ bis 1,15 t/m³ kann im konventionellen Verfahren ohne Flockungshilfsmittel mit groben Schlämmen nach etwa 2 – 7 Wochen und bei

feinen Schlämmen nach ca. 4 Monaten das Überstandswasser abgelassen werden, der Schlamm hat dann eine Dichte von etwa $1,16 \text{ t/m}^3$ bei feinteiligen Schlämmen und $1,22 \text{ t/m}^3$ bei gröberen Schlämmen erreicht. Feinteilige Schlämme im Sinne der vorliegenden Offenbarung sind Schlämme, deren Anteil an Partikeln von $0,06 \text{ mm}$ und kleiner mindestens $50 \text{ Gew.}\%$ beträgt. Zu diesem Zeitpunkt setzt dann die mechanische Umwälzung ein, um die natürliche Trocknung durch Verdunstung zu befördern. Dieser Vorgang wird dann je nach Jahreszeit und Wetterlage nach einigen Monaten beendet, der Schlamm weist zu diesem Zeitpunkt eine Dichte von etwa $1,47 \text{ t/m}^3$ auf und kann der Endverwertung

10 zugeführt werden. Im erfinderischen Verfahren kann das Überstandswasser bereits innerhalb der ersten 24 h abgelassen werden und es ergibt sich zusammen mit der verbesserten Drainage-Entwässerung ein deutlich trockenerer Schlamm. Der Schlamm weist bereits zu diesem Zeitpunkt eine Dichte von $1,25$ bis $1,35 \text{ t/m}^3$ auf und kann dann entweder direkt der Weiterverarbeitung zugeführt oder durch

15 Verdunstungstrocknung, gegebenenfalls gekoppelt mit mechanischer Bearbeitung noch stärker getrocknet werden. Üblicherweise werden nach der Verdunstungstrocknung Dichten von über $1,45 \text{ t/m}^3$, vorzugsweise von $1,47 \text{ t/m}^3$ oder größer eingestellt. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden getrockneten Schlämme weisen Flügelscherfestigkeiten von über 25 kN/m^2 ,

20 vorzugsweise von über 30 kN/m^2 auf.

Die mechanische Bearbeitung des Schlammes führt zu einem regelmäßigen Aufbrechen der Schlammoberfläche, wodurch die Verdunstungstrocknung beschleunigt wird. Die Bearbeitung kann beispielsweise durch Bagger erfolgen, die

25 den Schlamm regelmäßig umlagern oder aber durch Fräsen, die die Oberfläche des Schlammes sehr intensiv bearbeiten. Erfindungsgemäß werden Fräsen bevorzugt eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das im Entwässerungsfeld von der

30 Oberfläche und durch Drainage abgetrennte Wasser über Ringleitungen wieder an die Schlammübergabestelle zurückgeführt und erneut zur Verdünnung des angelieferten Schlammes verwendet.

Der nach Abtrennung von Überstands- und Drainagewasser teilentwässerte Schlamm zeigt überraschenderweise nur eine geringe Neigung neu hinzukommendes Wasser wieder aufzunehmen. Aufgrund dieser Eigenschaft wird die witterungsbedingte Verlängerung der natürlichen Schlamm-trocknung deutlich
 5 reduziert, da sich z.B. Regenwasser weitgehend nur noch im Oberflächenbereich des sedimentierten Schlammes ansammelt und den Schlamm nicht mehr erneut durchfeuchtet bzw. aufschlämmt.

Nach Erreichung des gewünschten Trocknungsgrades werden die Schlämme auf
 10 Deponien gelagert oder zu einem umweltverträglichen Baumaterial verarbeitet, beispielsweise zu einem Dichtungsmaterial, zu Randdämmen oder zu Straßenbefestigungen. Produkte, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weisen vorteilhafte Materialeigenschaften auf.

15 Da die im wässrigen Schlamm vorhandenen Schadstoffe in die im erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Flocken eingeschlossen werden, kann der Zusatz von Schadstoffe bindenden Substanzen reduziert werden oder aber völlig unterbleiben. Die Schlämme können somit nach ihrer Trocknung direkt deponiert oder aber zu Baumaterial weiterverarbeitet werden.

20

Durch die Verwendung anionischer Polyacrylamide erfolgt keine umweltschädliche Belastung des Schlammes, so dass eine problemlose Weiterverarbeitung möglich ist.

25 Bei der Weiterverarbeitung von hochkontaminierten Schlämmen zu einem umweltverträglichen Baumaterial hat sich der Zusatz von mineralischen Füllstoffen, insbesondere von Tonen, Kalkhydrat und Zement oder deren Mischungen als vorteilhaft erwiesen. Insbesondere werden jeweils 1 bis 15 Gew.% dieser Stoffe in den Schlamm homogen eingemischt.

30

Bestimmungsmethoden

Entwässerung nach der Siebttestmethode

Mit dieser Methode werden polymere Flockungsmittel bezüglich ihrer Eignung zur Konditionierung und Entwässerung von Schlämmen geprüft.

- In einem 700 ml Messbecher werden 500 ml Schlamm mit der zu prüfenden 0,25 %igen Flockungsmittellösung versetzt und mit einem 4-Fingerrührer bei 1000 U/min für eine bestimmte Zeit gerührt. Nach dieser Konditionierung wird die Schlammprobe auf einem Metallsieb (200 Mikrometer Maschenweite) filtriert (= entwässert). Gemessen wird die Entwässerungsdauer für eine Filtratmenge von 200 ml und das abgelaufene Filtrat in seiner Klarheit in einem Klärkeil optisch beurteilt.

10

Klarheit „0“ = keine Klärung

Klarheit „46“ = beste Klärung

Sedimentationsversuch

- 15 In einem 600 ml Becherglas werden 500 ml Schlick und eine bestimmte Menge 0,25%ige Flockungsmittellösung mit einem 4-Fingerrührer bei 1000 U/Min. für 10 Sekunden gerührt. Man beurteilt in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit (Min) das sich ausbildende Volumen (ml) an geklärtem Wasser über dem Sediment.

20 Flügelscherfestigkeit

Die Messung der Scherfestigkeit des entwässerten Schlammes erfolgt mit einer Flügelsonde. Die Flügelsonde besteht aus einem Stab, an dessen unterem Ende 4 Flügel angeordnet sind. Die Abmessungen und die Arbeitsweise sind nach DIN 4096 genormt. Für die Versuchsdurchführung wird die Flügelsonde in den

- 25 Schlamm eingedrückt und langsam bis zum Bruch des Schlammes entlang einer zylindrischen Gleitfläche gedreht. Aus dem beim Bruch gemessenen Drehmoment M und des Durchmessers d der Flügelsonde wird die Flügelscherfestigkeit berechnet.

30

$$FS = 6 \times M / 7 \times \pi \times d^3$$

Beispiele

Verwendete Polymere

Die verwendeten anionischen Polymere weisen alle ein mittleres Molekulargewicht

- 5 Mw von über 15 Mio: auf, die kationischen Polymere haben ein Mw von über 6 Mio. Alle Polymere werden in Form ihrer 0,25 Gew.-%igen Lösungen eingesetzt.

Polymer A: Kationisches Polyacrylamid mit einem 25 Gew.-%-Anteil quaternisiertem Dimethylaminopropylacrylamid

- 10 Polymer B: Kationisches Polyacrylamid mit einem 10 Gew.-%- Anteil quaternisiertem Dimethylaminopropylacrylamid

Polymer C: Kationisches Polyacrylamid mit einem 6 Gew.-%-Anteil quaternisiertem Dimethylaminopropylacrylamid

- 15 Polymer D: Anionisches Polyacrylamid mit einem 1,5 Gew.-%-Anteil Acrylsäure-Na-Salz

Polymer E: Anionisches Polyacrylamid mit einem 10 Gew.-%-Anteil Acrylsäure-Na-Salz

- 20 Polymer F: Anionisches Polyacrylamid mit einem 15 Gew.-%-Anteil Acrylsäure-Na-Salz

Polymer G: Anionisches Polyacrylamid mit einem 40 Gew.-%-Anteil Acrylsäure-Na-Salz

Schlammprobe 1

- 25 Hier wurde Hafenschlick aus Bremen mit einer Konzentration von 10,3 % Trockensubstanz eingesetzt, was einer Dichte von $1,066 \text{ t/m}^3$ entsprach. Die durchschnittliche Teilchengröße betrug $D_m = 0,0564 \text{ mm}$, ermittelt über das Diagramm Körnungslinie, aus dessen halblogarithmischer Auftragung von \log Teilchendurchmesser gegen Teilchenmasseanteil. Der Anteil von Partikeln unter
- 30 0,06 mm betrug 70 Gew.%. Die Partikelladung war negativ und wurde mit dem PCD 03 pH-Gerät der Fa. Müttek, (aus Herrsching, DE) durch eine Polyelektrolyttitration bis zum isoelektrischen Punkt bestimmt. Der Meßwert lag bei - 230 mV. Der Glühverlust der Trockensubstanz betrug 13,2 %, ermittelt bei $600^\circ\text{C}/2,5 \text{ h}$.

Schlammprobe 2

- Hier wurde Hafenschlick aus Bremerhaven mit einer Konzentration von 9,5 % Trockensubstanz eingesetzt, was einer Dichte von $1,062 \text{ t/m}^3$ entsprach. Die durchschnittliche Teilchengröße betrug $D_m = 0,0212 \text{ mm}$, ermittelt über das Diagramm Körnungslinie, aus dessen halblogarithmischer Auftragung von \log Teilchendurchmesser gegen Teilchenmasseanteil. Der Anteil an Partikeln unter $0,06 \text{ mm}$ betrug 100 Gew.%. Die Partikelladung war negativ und wurde mit dem PCD 03 pH-Gerät der Fa. Müttek, (aus Herrsching, DE) durch eine
- 10 Polyelektrolyttitration bis zum isoelektrischen Punkt bestimmt. Der Messwert lag bei -410 mV . Der Glühverlust der Trockensubstanz betrug 15,5 %, ermittelt bei $600^\circ\text{C}/2,5 \text{ h}$.

Beispiel 1

- 15 500 ml Schlammprobe 2 wurde im Sedimentationsversuch mit 40 ml Polymerlösung versetzt und 10 sec geschert. Nach 1 Minute Sedimentationszeit ergaben sich folgende Volumina geklärten Wassers:

	<u>Polymer</u>	<u>Volumen [ml] geklärtes Wasser</u>
20	B	5
	C	20
	D	210
	E	240
	F	260
25	G	25
	ohne	0

- Wiederholt man den Versuch bei erhöhter Scherung (30 sec geschert), so ergeben
- 30 sich nach 1 und 2 Minuten Sedimentationszeit folgende Volumina geklärten Wassers:

Polymer	Volumen [ml] geklärtes Wasser	
	nach 1Min	nach 2 Min
B	5	10
E	260	270

5

Beispiel 2

500 ml Schlammprobe 2 wurde im Sedimentationsversuch mit 80 ml Polymerlösung versetzt und 10 sec geschert. Nach 1 Minute Sedimentationszeit ergaben sich folgende Volumina geklärten Wassers:

10

Polymer	Volumen [ml] geklärtes Wasser
A	180
D	270
E	260
F	220
G	10
ohne	0

15

Beispiel 3

In einem Entwässerungsversuch nach der Siebtestmethode wurden mit der Schlammprobe 1 bei Zusatz von Polymer in einer Konzentration von 100 g TS/m³ Schlamm folgende Ergebnisse erreicht:

Polymer	Klärkeil	Zeit [sec] für 200 ml Filtrat
A	46	167
B	46	52
D	46	18
E	46	6
F	46	6
G	46	11

25

30

Erhöht man die Zugabe des Flockungsmittels auf 300 g TS/m³ Schlamm, so ergibt sich

Polymer	Klärkeil	14
		Zeit [sec] für 200 ml Filtrat
D	31	5
E	27	15
F	22	31
5 G	21	102

Beispiel 4

500 ml Schlammprobe 1 wurde im Sedimentationsversuch mit 40 ml Polymerlösung versetzt und 10 sec geschert. Nach 1 Minute Sedimentationszeit
 10 ergaben sich folgende Volumina geklärten Wassers:

Polymer	Volumen [ml] geklärtes Wasser
B	60
D	140
15 E	150
F	150
G	160
ohne	0

20 Bei erhöhter Scherung (30 sec Rührzeit) erweisen sich die erfindungsgemäß durchgeführten Flockungen als äußerst stabil:

Polymer	Volumen [ml] geklärtes Wasser
B	10
25 E	160

Beispiel 5

500 ml Schlammprobe 1 wurde im Sedimentationsversuch mit 80 ml Polymerlösung versetzt und 10 sec geschert. Nach 1 Minute Sedimentationszeit
 30 ergaben sich folgende Volumina geklärten Wassers:

		15
Polymer	Volumen [ml]	geklärtes Wasser
B	100	
D	190	
E	190	
5 F	180	
G	130	
ohne	0	

Beispiel 6

10 In eine senkrecht aufgestellte Plexiglasröhre von 80 mm Durchmesser und 500 mm Länge, die an der Unterseite mit einem 200 μm Sieb abgedeckt ist, werden 500 ml Sand eingespült.

1000 ml feinteiliger Baggerschlamm aus Bremerhaven mit 15,3 % Feststoffgehalt und einer Dichte von 1,10 t/m^3 werden mit 160 ml einer 0,25%igen Lösung von

15 Polymer E in Polderwasser vermischt und bei 1000 Upm für 10 sec mit einem 4-Fingerrührer konditioniert.

Von dieser Mischung werden 1000 ml in die Plexiglasröhre gefüllt und das Entwässerungsverhalten sowie die Schlammdichte bestimmt:

20

Versuchsdauer [h]	1	2	4	7	24
Filtrat [g]	616	672	702	727	739
Dichte [t/m^3]	1,20	1,23	1,25	1,26	1,27

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entwässerung von Schlamm, bei welchem der Schlamm
 - durch Zugabe von Wasser auf eine pumpfähige Konzentration eingestellt wird
 - 5 - durch eine Rohrleitung in ein Entwässerungsfeld gespült wird
 - während der Förderung mit einer wässrigen Lösung eines polymeren Flockungsmittels versetzt wird
 - im Entwässerungsfeld sedimentiert und von Überstands- und oder Drainage-Wasser teilweise befreit und anschließend einer natürlichen
 - 10 Verdunstungstrocknung unterzogen wird

dadurch gekennzeichnet, dass die Flockung mit einem wasserlöslichen, anionischen polymeren Flockungsmittel durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische
 - 15 polymere Flockungsmittel aus anionischen und nichtionischen Monomeren aufgebaut ist und als anionische Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidoalkansulfonsäuren, Vinylphosphonsäure und/oder deren Salze mit Alkalien, Ammoniak, (Alkyl)Aminen- oder Alkanolaminen, oder Gemische dieser
 - 20 Monomeren verwendet werden und dass als nichtionische Monomere Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Hydroxyalkylester der Acryl- und Methacrylsäure, Vinylpyrrolidon oder Vinylacetamid oder Gemische dieser Monomeren verwendet werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als polymeres Flockungsmittel ein Polyacrylamid, aufgebaut aus polymerisierten Acrylamid- und Acrylsäureeinheiten verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere
 - 30 Flockungsmittel 1 bis 40 Gew.% einpolymerisierte anionische Monomerbestandteile enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Flockungsmittel ein mittleres Molekulargewicht M_w von größer $1,0 \times 10^7$ aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei verschiedene anionische Flockungsmittel verwendet werden.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Flockungsmittel bezogen auf den Feststoffgehalt des Schlammes in einer Menge von 0,02 Gew.% bis 2 Gew.% zugesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere
10 Flockungsmittel in Form einer wässrigen Lösung in einer Konzentration von kleiner 2 Gew.% eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerlösung aus einem pulverförmigen Polymer zubereitet wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zu behandelnde Schlamm aus Flüssen, Häfen, vom Meeresboden oder aus dem Watt gewonnen wurde.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der zu entwässernde Schlamm mindestens 50 Gew.% Feinanteil von kleiner oder gleich 0,06 mm enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der zu
25 entwässernde Schlamm durch Wasserzusatz auf eine Dichte von 1,04 t/m³ bis 1,15 t/m³ eingestellt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Flockungsmittellösung in die Rohrleitung auf einer Strecke zwischen dem Auslass
30 in das Entwässerungsfeld und 150 m davor eindosiert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Messeinrichtung in der Rohrleitung die Schlammkonzentration bestimmt, daraus

die Flockungsmittelmenge berechnet und die Dosierung der Flockungsmittellösung einleitet.

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem
5 Flockungsmittel behandelte Schlamm nach der Entwässerung und vor der natürlichen Verdunstungstrocknung eine Dichte von $1,25 \text{ t/m}^3$ bis $1,35 \text{ t/m}^3$ aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 natürliche Verdunstungstrocknung durch mechanisches Umschichten des Schlammes beschleunigt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische
Umschichtung mittels Fräsen erfolgt.

15
18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdunstungstrocknung des Schlammes bis zu einer Dichte von mindestens $1,45 \text{ t/m}^3$ fortgesetzt wird.

20
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlamm eine Flügelscherfestigkeit von größer 25 kN/m^2 aufweist.

20
20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der entwässerte und getrocknete Schlamm mit Tonen und oder Kalkhydrat und oder
25 Zement in Mengen von jeweils 1 bis 15 Gew. % vermischt wird.

21. Entwässerter Schlamm gemäss einer der Ansprüche 1 bis 20.

22. Verwendung des entwässerten Schlammes nach Anspruch 1 bis 21 als
30 Baumaterial.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur beschleunigten Entwässerung von Schlämmen in Spülfeldern; insbesondere von Schlämmen aus Flüssen und Häfen durch den ausschließlichen Einsatz von anionischen polymeren Flockungsmitteln und der Verwendung von nach diesem Verfahren gewonnenen Materials.

10

15

20

25

30